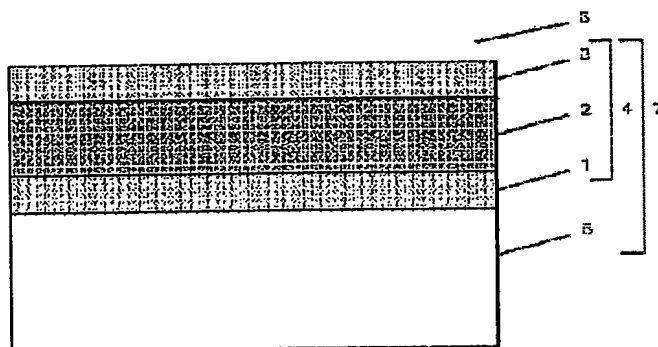


# ANTIREFLECTION FILM

Patent number: JP2001188103  
 Publication date: 2001-07-10  
 Inventor: HISHINUMA TAKAHIRO; SHIMIZU AKIKO; KURATA NOBUYUKI; HATTORI TETSUJI  
 Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO  
 Classification:  
 - international: G02B1/11; B32B7/02  
 - european:  
 Application number: JP20000005606 20000114  
 Priority number(s): JP19990007560 19990114; JP19990296492 19991019;  
 JP20000005606 20000114

## Abstract of JP2001188103

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antireflection film having a low reflectivity in a wide wavelength range. SOLUTION: The antireflection film 4 is disposed on the surface of a light transmissive substrate 5 by successively laminating a 1st layer 1 having a refractive index of 1.70-1.80 and an optical thickness of  $0.21\lambda$  to  $0.29\lambda$ , a 2nd layer 2 having a refractive index  $\geq 2.20$  and an optical thickness of  $0.41\lambda$  to  $0.54\lambda$  and a 3rd layer 3 having a refractive index of 1.44-1.49 and an optical thickness of  $0.22\lambda$  to  $0.27\lambda$  from the substrate 5 side toward the air layer 6 side.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-188103

(P2001-188103A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | 特許出願公開番号        |
|---------------------------|-------|----------------|-----------------|
| G 0 2 B 1/11              |       | C 0 2 F 1/1335 | 5 0 0 2 H 0 9 1 |
| G 0 2 F 1/1335            | 5 0 0 | B 3 2 B 7/02   | 1 0 3 2 K 0 0 9 |
| // B 3 2 B 7/02           | 1 0 3 | C 0 2 B 1/10   | A 4 F 1 0 0     |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-5606 (P2000-5606)

(22) 出願日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(31) 優先権主張番号 特願平11-7560

(32) 優先日 平成11年1月14日 (1999.1.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-296492

(32) 優先日 平成11年10月19日 (1999.10.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093  
住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 菱沼 高広  
東京都中央区新川2丁目27番1号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 清水 朗子  
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285  
弁理士 久保山 隆 (外2名)

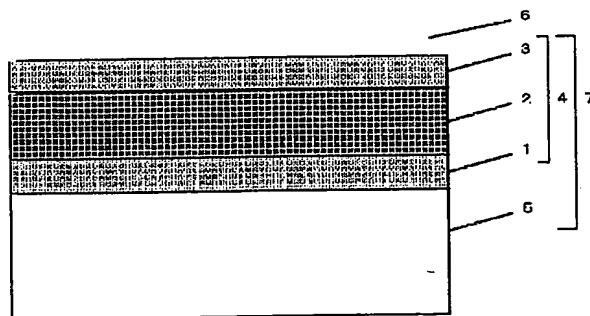
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜

(57) 【要約】

【課題】 広い波長領域にわたって反射率の低い反射防止膜を提供する。

【解決手段】 透光性基材 (5) の表面に設けられ、該透光性基材 (5) 側から空気層 (6) 側へ順に、屈折率が1.70~1.80であり光学膜厚が0.21 $\lambda$ ~0.29 $\lambda$ である第1層 (1) と、屈折率が2.20以上であり光学膜厚が0.41 $\lambda$ ~0.54 $\lambda$ である第2層 (2) と、屈折率が1.44~1.49であり光学膜厚が0.22 $\lambda$ ~0.27 $\lambda$ である第3層 (3) とが積層されていることを特徴とする反射防止膜 (4)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透光性基材の表面に設けられ、該透光性基材側から空気層側へ順に、屈折率が1.70～1.80であり光学膜厚が0.21λ～0.29λである第1層と、屈折率が2.20以上であり光学膜厚が0.41λ～0.54λである第2層と、屈折率が1.44～1.49であり光学膜厚が0.22λ～0.27λである第3層とが積層されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】透光性基材の表面に設けられ、該透光性基材側から空気層側へ順に、Si、AlおよびWから選ばれる少なくとも一の元素とBi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Sn、Zr、La、Hf、CeおよびSbから選ばれる少なくとも一の元素との酸化物からなり、厚みが60nm～95nmである第1層と、TiおよびNbから選ばれる少なくとも一の元素の酸化物からなり、厚みが90nm～125nmである第2層と、Siの酸化物からなり、厚みが80nm～100nmである第3層とが積層されていることを特徴とする反射防止膜。

【請求項3】請求項1または請求項2に記載の反射防止膜が設けられた偏光板。

【請求項4】請求項1または請求項2に記載の反射防止膜が設けられた光学フィルター。

【請求項5】請求項1または請求項2に記載の反射防止膜が設けられた液晶表示装置。

【請求項6】第1層を、Si、AlおよびWから選ばれる少なくとも一の元素とBi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、ZrおよびSnから選ばれる少なくとも一の元素とを含有するスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により形成する請求項2に記載の反射防止膜の形成方法。

【請求項7】スパッタリングターゲットが、SiとTiとを含有し、 $Si/(Si+Ti)$ で表される原子比が0.41～0.55の範囲である合金ターゲットである請求項6に記載の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反射防止膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、CRT（陰極線管）、液晶表示装置、PDP（プラズマディスプレイパネル）、有機エレクトロルミネッセンス（EL）表示装置、無機エレクトロルミネッセンス（EL）表示装置などの表示装置の多くは、室内外問わず、外光が表示装置の画面上に入射するような環境下で使用されている。この入射光が表面で反射することにより、表示が見え難くなるという問題があった。この問題を解決するものとして、透光性基材の表面に反射防止膜を設けた反射防止基材が知られている。反射防止基材を表示装置の画面上に配置すること

により、表示画質を向上させることができる。

【0003】しかし、可視光の全波長領域に亘って十分に反射率を低減できる反射防止膜は、これまで知られていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、広い波長領域にわたって反射率の低い反射防止膜を開発するべく鋭意検討した結果、3層構成の反射防止膜の第2層の屈折率を2.20以上とすると共に、第1層を屈折率を1.70～1.80の層とすることにより、可視光の全領域で有効な反射防止効果を得ることができるとを見出し、本発明に至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、透光性基材（5）の表面に設けられ、該透光性基材（5）側から空気層（6）側へ順に、屈折率が1.70～1.80であり光学膜厚が0.21λ～0.29λである第1層（1）と、屈折率が2.20以上であり光学膜厚が0.41λ～0.54λである第2層（2）と、屈折率が1.44～1.49であり光学膜厚が0.22λ～0.27λである第3層（3）とが積層されていることを特徴とする反射防止膜（4）を提供するものである。本発明の反射防止膜の断面模式図を図1に示す。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜が設けられる透光性基材（5）は、その形状が板状、フィルム状、シート状などのような平面状であってもよいし、レンズなどのように曲面を有するものであってもよい。

【0007】かかる透光性基材としては、透明高分子フィルムやシート、無機透光性基材などが使用できる。その具体例としては、セルロース系高分子（例えばジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオンルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオンルセルロース、ニトロセルロース、アセトブチレートセルロースフィルムなど）、ポリカーボネート系高分子、ポリアリレート系高分子、ポリエステル系高分子（例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート等）、アクリル系高分子（例えばポリメチルメタクリレート、（メタ）アクリロニトリル等）、ファンクショナルノルボルネン系高分子（「ARTON」（JSR（株）製）等）、ポリオレフィン系高分子（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、非晶質ポリオレフィン、「ZEON EX」（日本ゼオン（株）製）等）、ポリウレタン系高分子、ポリアミド系高分子（例えば芳香族ポリアミド等）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリス

チレン、ポリオキシエチレン、ポリエーテルフィルム、ポリビニルアルコール、フッ素系高分子（ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニル等）、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール等の透明高分子フィルムやシート、石英ガラス、アルカリガラス、サファイア等の無機透光性基材が挙げられる。またプラスチックレンズやガラスレンズ等も基材として活用できる。特に限定されるものではないが、使用する透光性基材の屈折率は1.48～1.60でありことが好ましい。また、偏光板、CRTなどを初めとする表示装置用の光学フィルター、タッチパネルなどのような光学部品であってもよい。

【0008】偏光板としては、例えば一軸延伸ポリビニルアルコール樹脂フィルムにヨウ素、二色性染料などの二色性色素を吸着配向させて得られるものが挙げられる。一軸延伸ポリビニルアルコール樹脂フィルムは、ポリビニルアルコール樹脂フィルムが一軸延伸されたフィルムである。ポリビニルアルコール樹脂フィルムにおけるポリビニルアルコール樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル樹脂をケン化することにより得られる樹脂が挙げられる。ポリ酢酸ビニル樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルおよびこれと共重合可能な他の単量体の共重合体などが例示される。他の単量体としては、例えば不飽和カルボン酸類、オレフィン類、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸類などが挙げられる。ケン化度は通常85モル%～100モル%、好ましくは98モル%～100モル%の範囲である。ポリビニルアルコール樹脂はさらに変成されていてもよく、かかる変成されたポリビニルアルコール樹脂としては、例えばポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。ポリビニルアルコール樹脂の重合度は通常1000～10000の範囲、好ましくは1500～10000の範囲である。

【0009】かかるポリビニルアルコール樹脂フィルムは一軸延伸されるとともに二色性色素により染色されたのち、ホウ酸処理される。一軸延伸するには、周速の異なるロール間で一軸に延伸してもよいし、熱ロールを用いて一軸に延伸してもよい。また、大気中で延伸する乾式延伸であってもよいし、溶剤で膨潤した状態で延伸を行う湿式延伸であってもよい。延伸倍率は通常4～8倍程度である。

【0010】ポリビニルアルコール樹脂フィルムを二色性色素で染色するには、例えばポリビニルアルコール樹脂フィルムを二色性色素を含有する水溶液に浸漬すればよい。

【0011】二色性色素としてヨウ素を用いる場合には、例えばポリビニルアルコール樹脂フィルムをヨウ素およびヨウ化カリウムを含有する水溶液に浸漬すればよい。かかる水溶液におけるヨウ素の含有量は通常水100重量部あたり0.01～0.5重量部程度であり、ヨウ化カリウムの含有量は通常水100重量部あたり0.

5～10重量部程度である。かかる水溶液の温度は通常20～40℃程度であり、浸漬時間は通常30～300秒程度である。

【0012】二色性色素として二色性染料を用いる場合には、例えばポリビニルアルコール樹脂フィルムを二色性染料の水溶液に浸漬すればよい。かかる水溶液における二色性染料の含有量は通常水100重量部あたり $1 \times 10^{-3}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ 重量部程度である。かかる水溶液は、硫酸ナトリウムなどの無機塩を含有していてもよい。かかる水溶液の温度は通常20～80℃程度であり、浸漬時間は通常30～300秒程度である。

【0013】ホウ酸処理は、例えば二色性色素により染色された一軸延伸ポリビニルアルコール樹脂フィルムをホウ酸水溶液に浸漬することにより行われる。ホウ酸水溶液におけるホウ酸の含有量は、通常、水100重量部あたり2～15重量部程度、好ましくは5～12重量部程度である。ホウ酸水溶液の温度は通常、50℃以上であり、好ましくは50℃～85℃である。浸漬時間は通常100～1200秒程度、好ましくは150～600秒程度、さらに好ましくは200～500秒程度である。

【0014】二色性色素がヨウ素である場合、ホウ酸水溶液はヨウ化カリウムを含有していてもよい。ヨウ化カリウムを含有する場合、その含有量は、通常、水100重量部あたり2～20重量部程度、好ましくは5～15重量部である。

【0015】一軸延伸は、染色の前に行ってもよいし、染色と同時に進行してもよいし、染色後に行ってもよい。また、一軸延伸を染色後に行う場合には、一軸延伸はホウ酸処理の前に行ってもよいし、ホウ酸処理中に行ってもよい。

【0016】ホウ酸処理後のポリビニルアルコール樹脂フィルムは、通常、水洗処理される。水洗処理は、例えばホウ酸処理されたポリビニルアルコール樹脂フィルムを水に浸漬することにより行われる。水洗処理における水の温度は通常5～40℃程度であり、浸漬時間は通常2～120秒である。

【0017】次いで乾燥処理するが、乾燥処理温度は通常100℃以下、好ましくは40℃～95℃である。乾燥処理における処理時間は通常120秒～600秒程度である。かくして得られる偏光フィルムは、通常の偏光フィルムと同様に、その片面または両面に保護フィルムを積層して偏光板として用いることができる。保護フィルムとしては、例えばトリアセチルセルロース、ジアセチルセルロースなどのセルロースアセテート樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム、ポリアリレート樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン樹脂フィルム、ポリノルボルネンフィルムなどの環状ポリオレフィン樹脂フィルムなどが挙げられ、その厚みは通常30～200μm程度である。積層には、通常、

透明で光学的に等方性の接着剤が用いられ、かかる接着剤としては、例えばポリビニルアルコール系接着剤が用いられる。

【0018】透光性基材はその表面に、第1層との密着性を向上するための中間層を有していてもよい。密着性を向上するための中間層としては、例えばアクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、カルド樹脂、ポリシラザンなどの高分子からなる高分子膜が挙げられる。また、厚み3nm(30Å)~20nm(200Å)程度のSiO<sub>x</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などからなる層やCrなどからなる層を用いることもできる。

【0019】また、透光性基材はその表面に凹凸が設けられていて、防眩性が付与されていてもよい。防眩性を付与するには、例えばシリカゲル、樹脂ビーズ、ガラスビーズなどを樹脂に分散した層を設けてもよいし、基材表面にエッチング処理、マット処理などを施してもよい。防眩性を付与する手法例としては、特公昭63-40282号公報及び特公平4-65095号公報には無定型シリカ微粒子を艶消し剤とする硬化被膜を設ける手法が、特公平1-53835号公報にはサンドブラスト加工を用いる手法が、特開昭59-109004号公報にはエンボス加工を用いる手法がそれぞれ開示されている。かかる凹凸面を有する直線偏光板は、様々なものが市販されており、例えば「スミカランSQ1852-AG7」〔住友化学工業(株)製〕などが挙げられる。

【0020】さらに、透光性基材はその表面に表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、例えば真空中での加熱処理、コロナ処理、イオンボンバード処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理などが挙げられる。

【0021】本発明の反射防止膜(4)は、かかる透光性基材の表面に設けられるものであり、第1層と第2層と第3層とが積層されてなるものである。

【0022】第1層(1)は、その屈折率が1.70~1.80であることが必要であるが、好ましくは1.72~1.80程度である。ここで屈折率とは波長632.8nmで測定した値である。また、可視光領域での透過率は通常80%以上である。

【0023】かかる第1層としては、例えば無機誘電体からなる層が挙げられる。無機誘電体としては、例えば低屈折率材料を与える元素と高屈折率材料を与える元素とからなる酸化物などが挙げられ、具体的には低屈折率材料と高屈折率材料との混合物、低屈折率材料を与える元素と高屈折率材料を与える元素との酸化物などが挙げられる。

【0024】低屈折率材料を与える元素としては、例えばSi、Al、Wなどが挙げられ、これらの元素は1種であってもよいし、2種以上であってもよい。高屈折率材料を与える元素としては、例えばBi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Sn、Zr、La、Hf、C

e、Sbなどが挙げられ、これらの元素は1種であってもよいし、2種以上であってもよい。低屈折率材料としては、例えばSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>などの酸化物が、高屈折率材料としては、例えばTiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの酸化物が挙げられる。低屈折率材料と高屈折率材料との混合物として好ましくは、SiO<sub>2</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との混合物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との混合物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>との混合物、SiO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との混合物などが挙げられる。低屈折率材料および高屈折率材料は、結晶性であってもよいし、非晶質であってもよい。低屈折率材料と高屈折率材料との使用量比を適宜選択することにより、目的とする屈折率とすることができる。

【0025】低屈折率材料を与える元素と高屈折率材料を与える元素との酸化物としては、例えばSiまたは/およびAlとTiおよび/またはNbとの複合酸化物が挙げられ、具体的にはSiとNbとの複合酸化物、AlとNbとの複合酸化物、AlとTiとの複合酸化物、SiとTiとの複合酸化物などが挙げられる。これらの複合酸化物は結晶性であってもよいし、非晶質であってもよい。低屈折率材料を与える元素と高屈折率材料を与える元素との原子数の比を適宜選択することにより、目的とする屈折率とすることができる。

【0026】第1層は、その光学膜厚が0.21λ~0.29λであることが必要であり、好ましくは0.25λ程度である。ここでλとは、設計波長であり、液晶表示装置などを初めとする表示装置に用いる場合には通常、可視光の波長範囲から任意に設定され、一般的には550nmとして設定される。また、光学膜厚とは、第1層の厚みと屈折率との積である。屈折率は、波長632.8nmで測定した値である。第1層の厚みは通常60nm~95nm程度の範囲である。

【0027】第2層(2)は、その屈折率が2.20以上であることが必要である。ここで屈折率とは波長632.8nmで測定した値である。また、可視光領域での透過率は通常80%以上である。

【0028】かかる第2層としては、例えば無機誘電体からなる層が挙げられ、材料の価格、成膜レートなどの点からNb酸化物、Ti酸化物を主成分とするものが好ましい。

【0029】第2層は、光学膜厚が0.41λ~0.54λであることが必要であり、特に好ましくは0.50λ程度である。ここでλとは、設計波長であり、液晶表示装置などを初めとする表示装置に用いる場合には通常、可視光の波長範囲から任意に設定され、一般的には550nmとして設定される。また、光学膜厚とは、第2層の厚みと屈折率との積である。屈折率は、波長632.8nmで測定した値である。第2層の厚みは通常90nm~125nm程度の範囲である。

【0030】第3層(3)は、屈折率が1.44~1.

48であることが必要である。ここで屈折率とは波長632.8nmで測定した値である。また、可視光領域での透過率は通常80%以上である。

【0031】かかる第3層としては、例えば無機誘電体からなる層が挙げられ、表面硬度の点、撥水・撥油性を容易に付与できる点などからSiの酸化物を主成分とするものが好ましい。

【0032】第3層は、厚みが光学膜厚0.22λ～0.27λであることが必要であり、好ましくは0.25λ程度である。ここでλとは、設計波長であり、液晶表示装置などを初めとする表示装置に用いる場合には通常、可視光の波長範囲から任意に設定され、一般的には550nmとして設定される。また、光学膜厚とは、第3層の厚みと屈折率との積である。屈折率は、波長632.8nmで測定した値である。第3層の厚みは通常80nm～100nm程度の範囲である。

【0033】かかる第1層、第2層および第3層は、例えば電子ビーム蒸着法、誘導加熱方式蒸着法、抵抗加熱蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法など物理気相堆積法〔PVD (Physical Vapor Deposition) 法〕、溶液を塗布するコーティング法などのような公知の方法を用いて透光性基材上に設けることができる。混合物からなる層の場合には、2種類の蒸着材料を別々の蒸着源から蒸発させて混合膜を形成する2元蒸着法や、2種類の無機誘電体の混合材料を用いた真空蒸着法やスパッタリング法などの方法により透光性基材の表面に設けることができる。

【0034】また、2種の金属の合金ターゲットを用いたスパッタリング法により透光性基材の表面に設けることもできる。具体的には、第1層を形成する場合であれば、例えばSi、AlおよびWから選ばれる少なくとも一の元素と、Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Sn、Zr、La、Hf、CeおよびSbなどから選ばれる少なくとも一の元素とを含有するスパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により形成することができる。スパッタリングターゲットは、合金ターゲットであってもよいし、酸化物のターゲットであってもよいが、DCマグネトロンスパッタリングにより第1層を形成し得る点では、合金ターゲットであることが好ましい。

【0035】スパッタリングターゲットとしてSiとTiとを含有する合金ターゲットを用いる場合、合金ターゲットにおけるSi/(Si+Ti)として表されるSiの原子数とTiの原子数の和に対するSiの原子数の比は通常0.41～0.55の範囲である。この反射防止膜は、透光性基材の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。

【0036】第1層、2層及び3層を形成するための装置としては、透光性基材が板状、シート状である場合やレンズである場合には、バッチ式、インライン式などの

製造装置が用いられる。透光性基材がフィルム状である場合には、巻き取り式の真空成膜装置を用いることもできる。

【0037】本発明の反射防止膜の上には、防汚層が形成されていてもよい。防汚層を形成することにより、反射防止膜を保護し、かつ、防汚性能を高めることが可能となる。この防汚層の特性としては、反射防止膜の機能が阻害されず、防汚層としての要求性能が満たされる限り特に制限はないが、純水に対する接触角が90度以上のものが好ましく、100度以上のものがより好ましい。

【0038】このような特性を有する防汚層の形成材料としては、当該防汚層に付与する撥水性あるいは撥油性の程度等に応じて種々の有機あるいは無機化合物を使用することができる。例えば、高い撥水性と撥油性とを示す形成材料として、有機ケイ素化合物、フッ素を含有する有機化合物、フッ素を含有するケイ素化合物等が好ましく使用でき、より具体的には、パーフルオロシラン、フルオロカーボン、フルオロアルキル基あるいはフルオロシクロアルキル基を含有する有機ケイ素化合物、含フッ素エポキシ重合体、エポキシ基含有フルオロシリコン重合体、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素フマル酸ジエステル、含フッ素不飽和二塩基酸ジエステル、末端シラノールの有機ポリシロキサン、フルオロアルキルアシル基含有のポリシロキサン、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレートとアルコキシシラン基を有する単量体との共重合体、長鎖のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートとシリコン含有の重合性不飽和単量体の共重合体、長鎖のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキルエーテル基を有する有機シラザン共重合体、フッ素系界面活性剤を含有する化合物等を好ましい材料としてあげることができる。防汚層の層厚としては、通常、50nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましい。

【0039】防汚層の形成方法は、当該防汚層の形成材料に応じて、例えば、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理気相折出法、CVDのような化学気相折出法、プラズマ重合法あるいはマイクログラビア法、スクリーンコート法、ディップコート法等のウェットプロセスの各種コーティング法を用いることができる。

【0040】透光性基材(5)の表面に本発明の反射防止膜(4)が設けられた反射防止基材(7)は、透光性基材が偏光板である場合には、該偏光板の表面に反射防止膜が設けられた反射防止膜付きの偏光板となり、この偏光板は通常の偏光板と同様に液晶表示装置に使用することができる。また、透光性基材が光学フィルターやタッチパネルである場合には、CRT、PDP、液晶ディスプレイなどの各種表示装置の前面に配置して使用される光学フィルターやタッチパネルとなる。

【0041】偏光板、光学フィルター、およびタッチパネルなどの透光性基材の表面に本発明の反射防止膜を設ける方法としては、透光性基材の表面に直接本発明の反射防止膜を設けてもよいし、反射防止膜を設けた透明な高分子フィルムなどの透光性基材を粘着剤層を介して偏光板、光学フィルター、タッチパネルなどに積層してもよい。

【0042】本発明の反射防止膜は、例えば液晶表示装置の最表面などに好適に使用することができる。この液晶表示装置には粘着剤、位相差板、拡散フィルム、反射板、半透過反射板、輝度向上フィルムなどの構成部材を適宜選択して使用することができる。

【0043】粘着剤としては、例えばアクリル酸系、メタクリル酸系、ブチルゴム系、シリコン系などのベースポリマーを用いた粘着剤が使用できる。特に限定はないが、偏光板用途には(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、などの(メタ)アクリル酸系ベースポリマーや、上述の(メタ)アクリル酸エステルの共重合系ベースポリマーも好適に用いられる。

【0044】また、このベースポリマーに共重合させる極性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、などカルボキシル基、水酸基、アミド基、アミノ基、エポキシ基などを有するモノマーを挙げることができる。架橋剤については2価または多価金属イオンとのカルボン酸金属塩生成、ポリアミン化合物とのアミド結合の形成、ポリエポキシ化合物やポリオールとのエステル結合形成、ポリイミド化合物とのエーテル結合形成、ポリイソシアネート化合物とのアミド結合形成などの手段が用いられ、上述の化合物を少なくとも1種以上、ベースポリマーに混合して用いることができる。

【0045】粘着剤は偏光板などに塗布して用いられ、種々の環境条件に耐えられるものが利用できるが、特に上述のベースポリマーの分子量は粘着剤の種々の特性のなかでも耐熱性、耐湿熱性に大きな影響を与える。従って、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフ)法によって測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が10万~300万の範囲のものは耐熱性、耐湿熱性の観点から良好な特性を示すため、好適に用いられる。

【0046】また、LCDセルに貼合した際に塵埃等をセルと偏光板の間に巻き込んで貼合した場合は後で偏光板を剥ぎ取って再度、新たに偏光板を貼合し直す作業があるために、ガラスに対する剥離強度は作業性の上で制限があり、0.5~30N/25mmの値を有するものが望まれる。更に、LCDには多くの用途があり、車載

などの過酷な条件での使用が要求される用途では、低温から高温まで幅広い温度範囲で使用できる粘着剤が好ましく、粘着剤のガラス転移温度は-70から0℃の範囲のものが好適である。また、特に偏光板は温度、湿度の影響で寸法が変化するために、粘着剤の弾性率がある範囲内でない場合は剥離したり、粘着剤が接している偏光板の保護フィルム(例えばトリアセチルセルロース)の光学特性に変化を与え視認性に悪影響を及ぼすことが判っている。したがって、弾性率としては $10 \times 10^4 \sim 10 \times 10^7 \text{ dyne/cm}$ の範囲であることが望ましい。

【0047】一般的には上述の特性を有する粘着剤を2~50μmの厚さで偏光板に塗布して用いることが一般的に行われている。

【0048】位相差板としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリサルフォン系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、液晶性高分子、樹脂と液晶性物質の混合物、等からなるフィルムを、テンター延伸法、ロール間延伸法等の公知の方法により延伸して配向させたもの、液晶性物質を含む塗布層を基材フィルムの上に形成して必要な配向をせしめたもの、無機層状化合物を含む塗布層を基材フィルムの上に形成したもの、等の塗布型位相差板等を挙げることができる。位相差板の素材および光学特性、フィルム厚みは必要に応じて適宜選択される。

【0049】拡散フィルムとしては透明粒子を含み該透明粒子とは異なる屈折率を有する透明樹脂から成るフィルム、又は透明粒子を含み該透明粒子とは異なる屈折率を有する透明樹脂層と透明基材の積層フィルムが好適に用いられる。

【0050】ここで用いられる透明粒子は用いられる透明樹脂と異なる屈折率を有する。該透明粒子の形状には特に制限はなく、球形、不定形等、何れの形状でも使用可能である。該透明粒子の平均粒径は1乃至20μmが好ましい。平均粒径が1μm以下の場合、散乱による着色発生、拡散能低下等の不都合を生じる。平均粒径が20μm以上の場合該透明粒子の粒径分布は単分散であってもよいし、分布を有していてもよい。

【0051】これらの条件を満足する透明粒子は市販されているものから適宜選択されることが出来るが、例えば無定型シリカゲル(サイリシアシリーズ;富士シリシア化学(株)製)、球形アクリル系樹脂ビーズ(エポスターMAシリーズ;(株)日本触媒製)、球形シリカビーズ(トスパールシリーズ;東レシリコン(株)製)、球形架橋ポリスチレンビーズ(ケミスノーSGPシリーズ;綜研研化学)、球形メラミンホルムアルデヒド樹脂(エポスターSシリーズ;(株)日本触媒製)等は好適に使用される透明粒子の例である。

【0052】該透明樹脂は該透明粒子と異なる屈折率を有する他は特に制限されないが、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の線状ポリマー、アクリルウレタン系紫外線硬化樹脂、アクリルエーテル系紫外線硬化樹脂、アクリルエステル系紫外線硬化樹脂等の紫外線硬化樹脂、ウレタン系熱硬化樹脂、シリコン系熱硬化樹脂等の熱硬化樹脂の中からも選ばれることが出来る。

【0053】また該透明樹脂としてアルキルアクリレート系樹脂の熱硬化物を用いることにより拡散フィルム自身に粘着性を付与することも可能である。

【0054】用いられる透明基材には特に制限はなく実質的に透明であれば使用することが出来るが、例えばトリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム等は本目的に好適に用いることが出来る。

【0055】拡散フィルムは該透明微粒子と、該透明樹脂の混合体から、適当な方法でフィルム化されて作成できる。例えば、ポリメチルメタクリレートと球状シリカビーズの混合物を溶融押しだしによりフィルム化して作成してもよい。また、アクリルウレタン系紫外線硬化樹脂と球形架橋ポリスチレンビーズの混合物をトリアセチルセルロースフィルム上にキャストした後、紫外線硬化により作成してもよい。さらに、離型処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム上に、微量の多価イソシアネート等架橋剤を添加したブチルアクリレート・アクリル酸共重合体と球形架橋ポリスチレンビーズの混合物を溶剤キャストして得たフィルムを熱硬化させて作成してもよい。

【0056】反射板としては、ポリエチレンテレフタレートやトリアセチルセルロース等の基材にA1やAg等を製膜したものが知られており、A1を用いた反射板としては特開昭62-228461や特開昭62-228462に開示されている。また、Agを用いた反射板としては特開平7-33343に開示されている。

【0057】半透過反射板としては、樹脂にパールマイカ粒子等を分散させたものが知られており、半透過反射板に関するの開示例として特開昭55-46720が挙げられる。

【0058】輝度向上フィルムとしては、特定振動方向の偏光光を透過し、それと直交する偏光光を反射する「反射型偏光素子」等が挙げられる。このような「反射型偏光素子」としては、例えば、ブリュースター角による偏光成分の反射率の差を利用した反射型偏光素子（例えば、特表平6-508449号公報）、コレステリック液晶による選択反射特性を利用した反射型偏光素子（例えば、特開平3-45906号公報）、微細な金属線状パターンを施工した反射型偏光素子（例えば、特開平2-308106号公報）、2種の高分子フィルムを積層し屈折率異方性による反射率の異方性を利用する反

射型偏光素子（例えば、特表平9-506837号公報）、高分子フィルム中に海島構造を有し屈折率異方性による反射率の異方性を利用する反射型偏光素子（例えば、米国特許5,825,543号）、高分子フィルム中に粒子が分散し屈折率異方性による反射率の異方性を利用する反射型偏光素子（例えば、特表平11-509014号公報）、高分子フィルム中に無機粒子が分散しサイズによる散乱能差に基づく反射率の異方性を利用する反射型偏光素子（例えば、特開平9-297204号公報）などが使用できる。これらの反射型偏光素子の厚みは特に限定されないが、液晶表示素子などに本発明の偏光素子を使用する場合には、薄い方が好ましく、少なくとも1mm以下、さらには0.2mm以下であることが好ましい。したがって、コレステリック液晶による選択反射特性を利用した反射型偏光素子、2種の高分子フィルムを積層し屈折率異方性による反射率の異方性を利用する反射型偏光素子、高分子フィルム中に海島構造を有し屈折率異方性による反射率の異方性を利用する反射型偏光素子は、厚みを薄くするために特に好ましい。

【0059】反射防止膜、透光性基材、および液晶表示装置の構成部材に帯電処理が施されていてもよい。帯電処理を施す方法としては、反射防止膜や透光性基材の表面を保護し、傷つきを防止するために用いられているプラスチック製保護フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、トリアセチルセルロースなどが材質としてあげられるが、特に限定はない）に帯電防止処理を直接行う方法、透光性基材（中間層（防眩層を含む）が付与されている場合も含む）や反射防止膜（防汚処理が施されている場合も含む）に帯電防止加工を施す方法、偏光板をLCDセルに貼合する時に用いられる粘着剤に帯電防止加工を施す方法、PVAなどの偏光フィルムとトリアセチルセルロースの接着に用いる接着剤に施す方法などがあるが特に限定はない。

【0060】プラスチック製保護フィルムに帯電防止処理を直接行う方法については有機系帯電防止剤（界面活性剤、アンモニウム系などのカチオン系帯電防止剤、アニオン系帯電防止剤など）、無機系帯電防止剤（酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモンなどの導電性を有する無機化合物をペンタエリスリトールなどの適切なバインダーに分散したもの）を保護フィルム表面に塗布する方法が挙げられるが特に限定はない。

【0061】透光性基材（中間層（防眩層を含む）が付与されている場合も含む）や反射防止膜（防汚処理が施されている場合も含む）に帯電防止加工を施す方法については透光性基材または反射防止膜の表面に上記のような有機系及び無機系帯電防止剤を塗布する方法やアンチグレア加工もしくはハードコート加工に用いられる塗工剤の中に帯電防止剤を分散させておいて中間層（防眩層含む）に帯電防止性を付与する方法などが知られてい



る。また、反射防止膜に用いる誘電体薄膜のなかの1層以上の層に導電性を有する材料を用いることで反射防止層そのものに帯電防止性を付与してもよい。

【0062】偏光板をLCDセルに貼合する時に用いられる粘着剤に帯電防止加工を施す方法については粘着剤の組成物の中に上記のような有機系及び無機系帯電防止剤を分散させておいて、粘着剤や接着剤に帯電防止性を付与することもできる。

【0063】ポリビニルアルコール樹脂などからなる偏光フィルムとトリアセチルセルロースの接着に用いる接着剤に施す方法については接着剤の組成物の中に上記のような有機系及び無機系帯電防止剤を分散させておいて、接着剤に帯電防止性を付与することもできる。

【0064】

【発明の効果】本発明の反射防止膜は、可視光領域の反射防止効果に優れ、また層構成も少ないので低コストで製造することができる。

【0065】

【実施例】本発明を実施例でさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0066】実施例1

トリアセチルセルロースフィルム（商品名 フジTAC SH-80 富士写真フィルム（株）製）上に厚さ約5 $\mu$ mのアクリル系樹脂膜を形成した透明高分子フィルムを透光性基材（5）として使用し、基材にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が83%とTiO<sub>2</sub>が17%の混合物層〔屈折率（632.8nmで測定）が1.74、厚み76nm（760Å）〕（1）、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>層〔屈折率2.34（632.8nmで測定）、厚み113nm（1130Å）〕（2）、SiO<sub>2</sub>層〔屈折率（632.8nmで測定）1.47、厚み90nm（900Å）〕（3）を順次形成して得られる反射防止膜（4）を有するトリアセチルセルロースフィルム（7）の反射スペクトルを図2に示す。

【0067】実施例2

徳田製作所製のスパッタリング装置（CFS-SEP-55型）を用い、トリアセチルセルロースフィルム（商品名「フジTAC SH-80」、富士写真フィルム（株）製）上に厚さ約5 $\mu$ mのアクリル系樹脂膜を形成した透明高分子フィルムを透光性基材（5）とした。この透光性基材上に、SiとTiからなりSi/(Si+Ti)で表される原子比が0.48である合金ターゲットを用い、製膜時の系内の圧力が0.666Pa（5 $\times$ 10<sup>-3</sup>Torr）となるように調節しながらArと酸素との混合ガス（酸素濃度は混合ガスの容積100容量部あたり2容量部）を導入して、出力640Wの条件でDCマグネトロンスパッタリング法により第1層（1）を形成した。第1層を形成する際には透光性基材と共に系内に表面を鏡面研磨したSi基板を配置し、その研磨面にも第1層と同様の層を形成した。このSi基板上の層

の屈折率（632.8nmで測定）をエリブソメーターにより測定したところ、屈折率（632.8nmで測定）は1.77であった。また、この層の厚みを触針式膜厚計にて測定したところ、その厚みは73nm（730Å）であった。従って、透光性基材上に形成された第1層の屈折率（632.8nmで測定）は1.77であり、厚みは73nm（730Å）である。

【0068】次に、この第1層の上に、Nbターゲット用い、製膜時の系内の圧力が0.666Pa（5 $\times$ 10<sup>-3</sup>Torr）となるようにArと酸素との混合ガス（酸素濃度は混合ガスの容積100容量部あたり5.5容量部）を導入して、出力750Wの条件でDCマグネトロンスパッタリング法により第2層（2）を形成した。第2層を形成する際には第1層を形成した透光性基材と共に系内に表面を鏡面研磨したSi基板を配置し、その研磨面にも第2層と同様の層を形成した。このSi基板上の層の屈折率（632.8nmで測定）をエリブソメーターにより測定したところ、屈折率は2.28であった。また、この層の厚みを触針式膜厚計にて測定したところ、その厚みは111nm（1110Å）であった。従って、透光性基材上に形成された第2層の屈折率（632.8nmで測定）は2.28であり、厚みは111nm（1110Å）である。

【0069】次いで、この第2層の上に、SiO<sub>2</sub>ターゲット用い、製膜ガスとしてArを導入して製膜時の圧力が0.266Pa（2 $\times$ 10<sup>-3</sup>Torr）となるように調節し、出力500Wの条件でRFマグネトロンスパッタリング法により第3層（3）を形成し、反射防止膜（4）を設けた。第3層を形成する際には第2層を形成した透光性基材と共に系内に表面を鏡面研磨したSi基板を配置し、その研磨面にも第3層と同様の層を形成した。このSi基板上の層の屈折率（632.8nmで測定）をエリブソメーターにより測定したところ、屈折率は1.47であった。また、この層の厚みを触針式膜厚計にて測定したところ、その厚みは90nm（900Å）であった。従って、透光性基材上に形成された第3層の屈折率（632.8nmで測定）は1.47であり、厚みは90nm（900Å）である。

【0070】この様にして形成された反射防止膜は透明であった。図3にこの反射防止膜を有するトリアセチルセルロースフィルム（7）の反射防止膜が形成された側の面の反射スペクトルを示す。

【0071】実施例3

トリアセチルセルロースフィルム（商品名 フジTAC SH-80 富士写真フィルム（株）製）上にアクリル系樹脂ベース材料として厚さ約3 $\mu$ mのアンチグレア層を形成した透明高分子フィルムを透光性基材（5）として使用した以外は実施例2と同様に操作して、反射防止膜（4）を形成した。この様にして形成された反射防止膜は透明であった。図4にこの反射防止膜を有するト

リアセチルセルロースフィルム(7)の反射防止膜が形成された側の面の反射スペクトルを示す。

#### 【0072】比較例1

トリアセチルセルロースフィルム(商品名 フジTAC SH-80 富士写真フィルム(株)製)上に厚さ約5 $\mu$ mのアクリル系樹脂膜を形成した透明高分子フィルムを透光性基材として使用し、基材にSiとTiからなる酸化物でSi/(Si+Ti)で表される原子比が0.48である第1層〔屈折率(632.8nmで測定)が1.74、厚み50nm(500Å)〕、Nb2O5からなる第2層〔屈折率2.34(632.8nmで測定)、厚み125nm(1250Å)〕、SiO2からなる第3層〔屈折率(632.8nmで測定)1.47、厚み90nm(900Å)〕を順次形成して得られる反射防止膜の反射スペクトルを図4に示す。

#### 【0073】比較例2

トリアセチルセルロースフィルム(商品名 フジTAC SH-80 富士写真フィルム(株)製)上に厚さ約5 $\mu$ mのアクリル系樹脂膜を形成した透明高分子フィルムを透光性基材として使用し、基材にSiとTiからなる酸化物でSi/(Si+Ti)で表される原子比が0.48である第1層〔屈折率(632.8nmで測定)が1.74、厚み73nm(730Å)〕、La2O3からなる第2層〔屈折率1.90(632.8nmで測定)、厚み111nm(1110Å)〕、SiO2からなる第3層〔屈折率(632.8nmで測定)1.

47、厚み90nm(900Å)〕を順次形成して得られる反射防止膜の反射スペクトルを図5に示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜を示す断面模式図である。

【図2】実施例1で得る反射防止膜の分光反射率を示すグラフである。

【図3】実施例2で得た反射防止膜が形成されたトリアセチルセルロースフィルムの反射防止膜側の反射スペクトルを示すグラフである。

【図4】実施例3で得た反射防止膜が形成されたトリアセチルセルロースフィルムの反射防止膜側の反射スペクトルを示すグラフである。

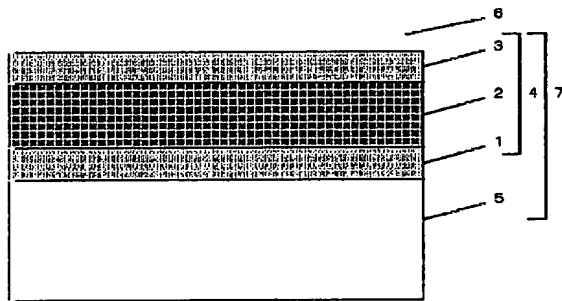
【図5】比較例1で得た反射防止膜が形成されたトリアセチルセルロースフィルムの反射防止膜側の反射スペクトルを示すグラフである。

【図6】比較例2で得た反射防止膜が形成されたトリアセチルセルロースフィルムの反射防止膜側の反射スペクトルを示すグラフである。

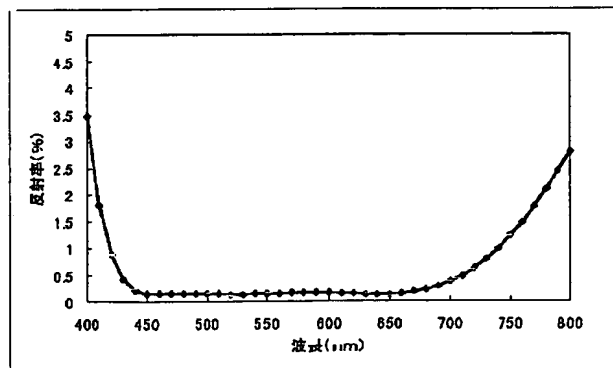
#### 【符号の説明】

- 1：第1層
- 2：第2層
- 3：第3層
- 4：反射防止膜
- 5：透光性基材
- 6：空気層
- 7：反射防止基材

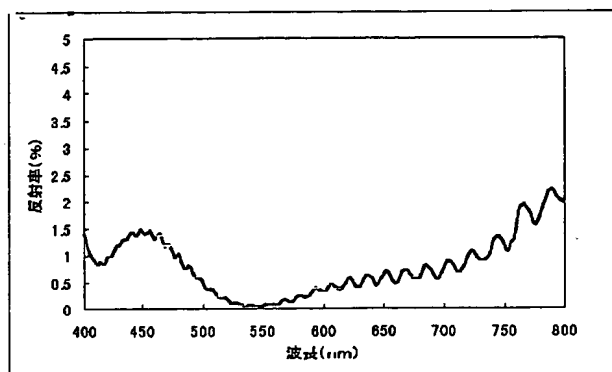
【図1】



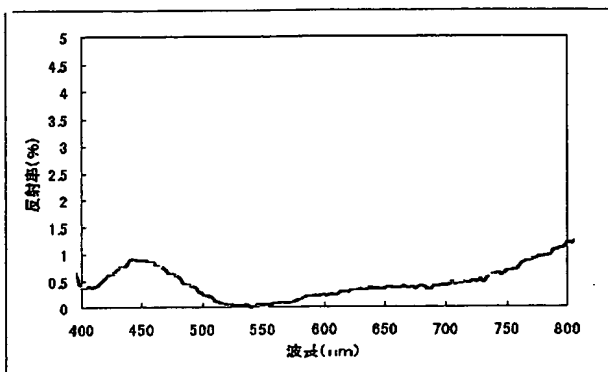
【図2】



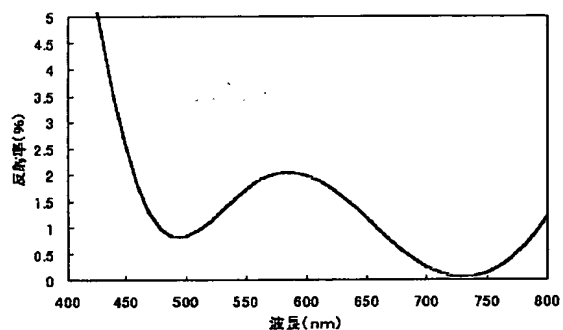
【図3】



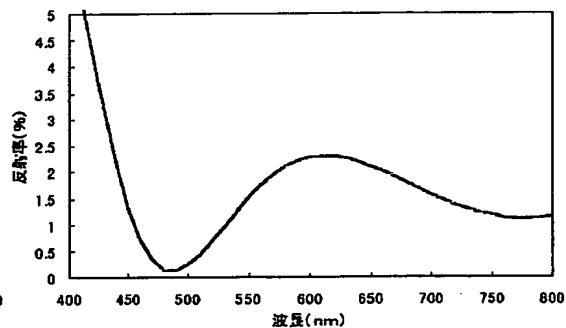
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 蔵田 信行  
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化  
学工業株式会社内  
(72)発明者 服部 哲治  
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化  
学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H091 FA08X FA11X FA37X FB06  
FB08 FC02 FC03 FC05 FC08  
FC22 FC25 FD06 FD15 GA01  
KA01 LA07  
2K009 AA06 BB28 CC03 CC42 DD04  
EE05  
4F100 AA17B AA17C AA20D AT00A  
BA04 BA10A BA10D BA26  
GB41 JA20B JA20C JA20D  
JN01A JN18B JN18C JN18D  
YY00B YY00C YY00D